

KR Abstract

Title: METHOD FOR ELIMINATING CONTAMINATION MATERIAL ADHERED TO SURFACE AND APPARATUS USED THE SAME

1. Country: KR (Republic of Korea)

2. Publication Number: 2001-0039947 (2001.05.15)

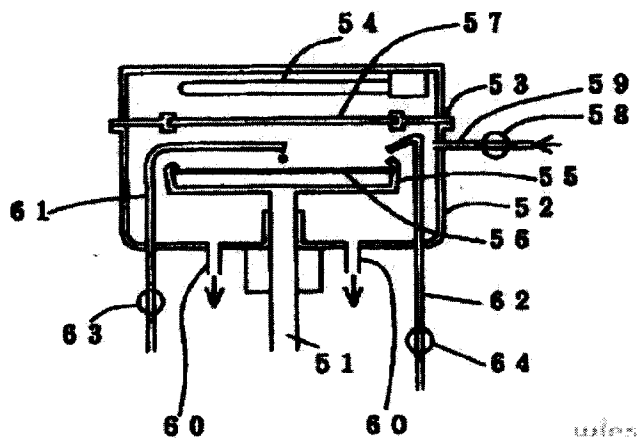
3. Application Number: 2000-0057308 (2000.09.29)

4. Inventor: MURAOKA HISASHI

5. Abstract

PURPOSE: A method for eliminating a contamination material adhered to a surface is provided to remove the contamination material adhered to the surface of various articles such as a semiconductor substrate or glass substrate for a liquid crystal, by processing the contamination material at a room temperature within a short interval of time. **CONSTITUTION:** Ozone is melted in an organic solvent which has a partition coefficient higher than 0.6 regarding ozone in gas, to make process liquid. The process liquid becomes in contact with the surface of a process target to which the contamination material is adhered, so that the contamination material is removed.

7. Representative drawing



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H01L 21/304

(11) 공개번호
(43) 공개일자

10-2001-0039947
2001년05월15일

(21) 출원번호	10-2000-0057308
(22) 출원일자	2000년09월29일
(30) 우선권주장	99-280017 1999년09월30일 일본(JP) 2000-086924 2000년03월27일 일본(JP)
(71) 출원인	가부시키가이샤 퓨아렉스, 무라오카 히사시 일본 000-000 일본국 요코하마시 고호쿠구 니파초 735 유겐가이샤 유에무에스 일본 일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 우쓰쿠시가오카 3-15-2
(72) 발명자	무라오카히사시 일본 일본가나가와켄요코하마시아오바쿠우쓰쿠시가오카3-15-2
(74) 대리인	이병호
(77) 심사청구	없음
(54) 출원명	표면 부착 오염 물질의 제거방법 및 이에 사용되는 장치

요약

본 발명은 반도체 기판, 액정용 유리 기판 등의 전자 장치용 기판을 비롯하여 각종 물품의 표면 부착 오염 물질을 실온에서 단시간 처리하여 제거하고 청정화할 수 있는, 안전하고 효율이 우수한 표면 부착 오염 물질의 제거방법을 제공한다.

본 발명에 따르는 표면 부착 오염 물질의 제거방법은, 기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제에 오존을 용해시킨 처리액을 오염 물질이 부착된 피처리체의 표면에 접촉시켜 피처리체 표면에 부착된 오염 물질을 제거함을 특징으로 한다.

대표도

도4

색인어

표면 부착 오염 물질, 청정화, 오존, 유기 용제

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 피처리체를 침지시켜 본 발명을 수행하는 경우의 개념도이다.

도 2는 아세트산을 포함하는 오존 배기 가스의 처리에 관한 개념도이다.

도 3은 본 발명의 오존아세트산액 분무에 의한 액막 유하식 처리 장치의 종단면도이다.

도 4는 본 발명의 오존아세트산액 적하에 의한 매엽 액막 이동식 처리 장치의 종단면도이다.

도 5는 본 발명의 오존 분위기 하에서의 디클로로메탄 증기 세정 장치의 종단면도이다.

도 6은 실시예 12에서 수득한, 수분 함유 아세트산의 아세트산 농도와 포화 오존 농도와의 관계(점선:오존 농도 220ppm, 일점쇄선:오존 농도 280ppm) 및 오존 포화 수분 함유 아세트산의 아세트산 농도와 노불락 수치계 내식막에 대한 박리 속도와의 관계(실선)를 나타낸다.

도 7은 본 발명에 따르는 내식막 제거장치를 설명하는 개념도이다.

부호의 설명

- | | |
|----------------|---------------|
| 1. 드래프트 전방실 | 2. 드래프트 처리실 |
| 3. 드래프트 후방실 | 4. 피처리체 웨이퍼 |
| 5. 웨이퍼용 캐리어 | 6. 개폐할 수 있는 문 |
| 7. 오존 아세트산 처리조 | 8. 아세트산 린스조 |
| 9. 순수(純水) 린스조 | 10. 순수용 밸브 |
| 11. 순수용 도입관 | 12. 순수용 배수관 |
| 13. 아세트산용 밸브 | 14. 아세트산용 도입관 |

- | | |
|------------------|------------------|
| 15. 아세트산 도통관 | 16. 배액관용 밸브 |
| 17. 배액관 | 18. 오존 가스 도입관 |
| 19. 오존 발산관 | 20. 캐리어 이동용 로봇 팔 |
| 21. 드래프트 배기구 | 22. 오존 비색용 광원 |
| 23. 오존 비색용 수광부 | 24. 배기관 |
| 25. 용해 아세트산 유출관 | 26. 아세트산 빙결실 |
| 27. 냉열용 열교환기 | 28. 아세트산 회수 탱크 |
| 29. 오존 배기관 | 30. 탱크 캡 봉관 |
| 31. 송풍기 | 32. 오존아세트산 분무 노즐 |
| 33. 챔버 덮개 | 34. 챔버 |
| 35. 오존 가스용 밸브 | 36. 오존 가스 도입관 |
| 37. 오존 가스 배출관 | 38. 캐리어 요동축 |
| 39. 캐리어 요동대 | 40. 아세트산 배출용 밸브 |
| 41. 아세트산 배출관 | 42. 오존 흡수 용기 |
| 43. 3방향 코크 | 44. 질소 압송용 전자 밸브 |
| 45. 오존아세트산 분무관 | 46. 오존 가스용 밸브 |
| 47. 오존 가스 도입관 | 48. 오존 가스 발산 노즐 |
| 49. 아세트산 도입관 | 50. 아세트산용 밸브 |
| 51. 스프인 세정기 스프인축 | 52. 챔버 |
| 53. 챔버 덮개 | 54. 저압 수은등 |
| 55. 웨이퍼 지지구 | 56. 피처리체 웨이퍼 |
| 57. 합성 석영 유리판 | 58. 오존 가스용 밸브 |
| 59. 오존 가스 도입관 | 60. 오존 가스 배출관 |
| 61. 아세트산 도입관 | 62. 순수 도입관 |
| 63. 아세트산용 밸브 | 64. 순수용 밸브 |
| 65. 챔버 덮개 | 66. 디클로로메탄액류 |
| 67. 가열기 | 68. 피처리체용 캐리어 |
| 69. 판상 피처리체 | 70. 냉각관 |
| 71. 챔버 | 72. 오존가스용 밸브 |
| 73. 오존 가스 도입관 | 74. 오존 가스 배출관 |
| 75. 오존 가스 발산관 | 76. 회전 기구 |
| 77. 웨이퍼 카세트 | 78. 지지대 |
| 79. 반송 로봇 | 80. 케이스 |
| 82. 노즐 | 83. 처리액 공급관 |
| 84. 노즐 | 85. 아세트산 공급관 |
| 86. 액배출관 | 87. 기체 도입관 |
| 88. 아세트산 | 89. 오존 발산기 |
| 90. 밸브 | 91. 배관 |
| 92. 린스용 아세트산 | |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 오염 물질의 제거가 필요한 물품의 청정화 방법, 특히 전자 장치용 기판의 청정화 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 반도체용 웨이퍼 또는 액정용 기판 등을 가공하는데 사용되는 감광성 내식막과 같은 유기 막의 제거방법 및 웨이퍼 공정 전반에 걸쳐 발생하는 유기 오염의 세정방법에 관한 것이다. 또한, 보다 광범위하여, 본 발명은 정밀 금속 가공품이나 유리 가공품의 유기 오염의 세정방법에 관한 것이다.

산화막이나 폴리실리콘막 상의 미세 가공에 사용된 감광성 내식막의 제거를 위해서는, 통상적으로 황산(3용량 또는 4용량):과산화수소(1용량)의 혼합액(피라니아라고 함) 속에서 110 내지 140℃로 가열하여 10 내지 20분 동안 침지시키는 방법이 사용되고 있다. 내식막 마스크로 고농도의 이온 주입을 행하는 등의 경우에는 내식막이 변질되어 피라니아 처리로는 제거할 수 없게 되므로, 플라스마 여기 산소에 의한 에칭이 널리 사용되고 있다. 그러나, 감광성 내식막 전체를 에칭시키면, 웨이퍼 표면에 내식막-유도된 미량 금속이 남고, 또한 고 에너지의 플라스마로 인해 웨이퍼 표면에 장치에 의한 유해한 손상이 생긴다. 따라서, 내식막을 잔류시켜 에칭한 다음, 피라니아 처리로 내식막을

제거하는 방법이 행해지고 있다. 이러한 피라니아 처리에 있어서 과산화수소 대신에 오존을 혼합하는 것도 시도되었지만, 오존의 낮은 용해도로 인해 제거하는데 더욱 장시간의 처리를 요하므로 거의 사용되고 있지 않다.

최근 오존수에 의한 내식막 제거법이 등장하였다. 오존은 저온일수록 물에 대한 용해도가 증가하며, 약 5℃의 초순수물에서 오존의 용해량은 70 내지 100ppm에 달한다. 이러한 저온 고농도의 오존수로 내식막을 제거하면, LSI 제조에 널리 사용되고 있는 1선용 포지티브형 노블락 수치계 감광성 내식막의 경우에 800nm의 두께를 10 내지 15분 내에 박리할 수 있다고 한다(박리 속도 70 내지 80nm/분).

반도체 장치 제조공의 클린룸 속의 분위기에서는 프탈산디옥탈(DOP), 실록산, 헥사메틸디실라잔(HMDS) 등의 유기물이 실리콘 웨이퍼나 산화막 등의 표면을 오염시키고, 이것이 장치 특성을 열화시켜, 장치의 수율이 저하되는 것으로 공지되어 있다.

실리콘 웨이퍼나 산화막 상의 유기물을 제거하는 습식 세정법으로서, 상기의 피라니아 처리가 가장 효과적이었다. 그러나, SO_4^{2-} 가 웨이퍼 상에 잔류하여 환경 분위기의 영향으로 미립자를 발생시키고, 헤이즈를 일으키기 쉽다. 이를 완전히 제거시키기 위해, 통상적으로 SC-1 처리(표준 조성은 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1\text{용량}:1\text{용량}:5\text{용량}$) 등으로 후속처리한다. SC-1 처리는 단독으로도 유기물을 분해 제거하는 작용이 있으며, 또한 미립자를 제거하는 작용이 선행 기술분야에서 가장 크다. 그러나, SC-1에서는 약액 중의 Fe, Al, Ca, Mg, Zn, Ni 등이 세정 중에 웨이퍼에 침착하기 쉽고, 약액이나 세정조의 청정도 관리가 어렵다. 따라서, SC-1 처리로 생긴 화학적 산화막을 묽은 HF으로 제거시키고, 금속 제거 능력이 우수하다고 생각되는 SC-2 처리(표준 조성은 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1\text{용량}:1\text{용량}:6\text{용량}$)를 수행하는 것이 통상적인 반도체 세정 수단이 되고 있으며, 이를 RCA 법이라고 한다. 표면 잔존 SO_4^{2-} 를 제거하기 위해서는, 장시간 대량의 가열수로 세척하는 등의 방법도 사용되고 있지만, 통상의 RCA 법으로 후속처리한 경우에는 달성할 수 있는 청정도가 저하된다.

유기 오염된 웨이퍼의 세정법으로서, 종래부터 수행되어온 피라니아 처리에 의존하는 처리는 경제성·생산성·안전성의 면에서 만족스럽지 못하다. 이를 해결하는 신규한 세정법으로서 오존수에 의한 방법이 등장하였다. 실온에서는 20 내지 30ppm의 오존수가 수득되기 때문에, 산화력에 의하여 웨이퍼의 유기 오염을 제거시키는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

반도체 장치, 특히 초 LSI의 고도화와 같이 웨이퍼 표면의 유기 오염을 감소시켜야 하는 중요성이 점점 더 높아지고 있다. 미국 반도체 공업회가 발표한 로드맵에서는, 최근까지 표면 유기 탄소 농도에 관한 기재는 없었다. 1997년 말의 발표에서는 1×10^{14} 원자/㎠의 유기탄소 농도를 허용하고 있지만, 2009년에는 1.8×10^{13} 원자/㎠의 농도가 요구될 것이다. 물론, 내식막 박리 후에도 이러한 청정도가 필요하다. 피라니아 세정액은 경제성 측면에서 반복하여 사용되지만, 포지티브형 내식막용 밀착제 HMDS에서 생기는 산화막 상의 메틸실리콘층을 이러한 높은 청정도 수준까지 제거하고자 한다면, 반복 사용으로 열화한 피라니아 세정액으로서의 어렵기 때문에, 사용 회수를 엄격히 제한하지 않으면 안된다. 따라서, 황산의 사용량이 증가하게 되고, 경제성이 저하될 뿐만 아니라 폐수 처리 면에서도 번거로워진다. 또한, 금속막 상의 내식막의 제거는, 강산으로 처리하면 막이 손상되기 때문에, N-메틸피롤리돈(NMP)을 제거제로 사용하여 약 70℃에서 15분 동안 용해 처리한다. 이 경우에는 이소프로필알콜과 같은 유기 용제로 세정한 다음 초순수물로 세정한다. 이러한 처리방법은 유기 용제의 사용량이 많고, 경제성 측면에서도 바람직하지 않는 이외에, 폐수 처리에도 비용이 든다.

따라서, 오존수 처리가 요망되며, 반도체 레벨의 고순도 오존수는 오존을 포함하는 고순도 가스를 초순수물에 흡수시켜 제조하고 있다. 그러나, 액체를 넣은 용기에 오존을 포함하는 가스를 주입할 경우에, 가스 중의 오존 농도를 $C_g[\text{mg/L}]$, 포화 상태에 이른 액 중의 오존 농도를 $C_l[\text{mg/L}]$ 로 하면, 분배계수(D)는 C_l/C_g 가 된다. 여기서, 액이 물인 경우, 어떤 연구예에서는 D가 25℃에서 0.2, 20℃에서 0.28, 5℃에서 0.47이고, 통상의 고순도 오존 가스 발생 장치에서 수득되는 오존 농도는 200mg/L 정도이므로, 이로써 계산하면 25℃에서 40ppm, 5℃에서 94ppm이면 포화 농도가 된다. 실제로는 상기한 농도보다 약간 낮은 농도밖에 얻어지지 않는다. 더구나, 오존은 물에서 분해되기 쉽고, 오존수 세정조 중의 오존 농도는 오존수를 순환하여 항상 오존 가스를 주입하지 않으면 최고 수준을 유지할 수 없다. 또한, 세정조 속에 웨이퍼 캐리어와 같이 유동에 장애가 되는 것이 있으면, 웨이퍼 표면에 오존이 부족한 부분이 유도되어 내식막 박리 속도가 감소한다. 내식막 자체의 박리 속도가 100nm/분 정도라 하더라도, 웨이퍼 캐리어 내의 전체 웨이퍼에 대하여 메틸실리콘층까지 완전히 제거하기 위해서는 0 박리 속도로부터 계산되는 처리 시간의 2배 이상이 필요하다. 즉, 두께가 1μm인 내식막을 제거하는데에는 20 내지 30분이 소요된다. 본 발명은, 이러한 내식막 밀착제를 완전히 제거시킴을 포함한 습식 내식막 박리를 단시간화하고, 또한 처리 후의 표면의 탄소량을 10^{14} 원자/㎠ 수준으로 감소시킬 수 있으며, 감광성 내식막 제거방법으로서도 유효한 청정화 처리법을 제공하는 것이다.

반도체용 클린룸 속에서 웨이퍼 상에 최대량으로 검출되는 유기물은 통상적으로 DOP이고, 이의 양은 6", 웨이퍼 표면에서 200ng를 넘는 경우도 많다. 이 DOP는 웨이퍼 면에 미세한 반점상 오일막을 형성하고, 여기에 부착된 오염 미립자는 이 오일막의 액가교에 의해 강하게 표면에 포착되므로, 세정에 의해 제거하기가 곤란하다. 이 현상은 웨이퍼 이측의 표면에서 표측의 면보다 현격한 차이를 나타내는 경우가 있다. 왜냐하면, 장치 제조 공정에서는 웨이퍼의 이면을 진공 체크와 같이 다른 재료에 접하여 처리하는 경우가 있는데, 이 재료면이 통상적으로 친오일성이기 때문에 DOP 등으로 오염되어 이것이 전사되기 때문이다. 반도체 장치 제조 공정에서는 웨이퍼의 이측 면이 인접 웨이퍼의 표측 면과 대면하고, 동시에 다수의 웨이퍼가 처리되는 경우가 있고, 이 때 이측의 유기물 오염이나 미립자 오염이 대면하는 장치 형성 표면에 영향을 미친다. DOP 등에 의해 오염되면, 세정 공정에서 금속 오염의 제거가 방해되는 것으로 공지되어 있고, 이러한 이측이 일으키는 악영향에는 금속 오염도 포함된다.

따라서, 본 발명은 웨이퍼의 표측과 이측의 표면의 오염 물질을 강력하게 제거할 수 있고, 또한 오염 금속의 제거도 가능한 기판면의 청정화 처리법을 제공하는 것이기도 하다. 또한, 이러한 유기 오염 제거는 매우 강력하고 환경에 대한 공해도 관리가 용이하기 때문에, 전자 장치용 기관 이외의 세정체에도 적용가능한 청정화 방법을 제공한다.

이러한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 첫째로, 기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제에 오존을 용해시켜 이루어짐을 특징으로 하는 오염 물질 제거용 세정제를 제공한다.

본 발명은, 둘째로, 기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제에 오존을 용해시킨 처리액을 오염 물질이 부착된 피처리체의 표면에 접촉시켜 피처리체 표면에 부착된 오염 물질을 제거함을 특징으로 하는 표면 부착 오염 물질의 제거방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

또한, 본 발명은, 상기 방법의 바람직한 실시형태로서, 처리액의 액막을 오염 물질이 부착된 피처리체의 표면에 형성시키고, 이러한 액막에 새로운 처리액을 연속적으로 또는 간헐적으로 공급하여 액막을 이동시킴으로써, 피처리체 표면과 오존 함유 처리액을 접촉시킴을 특징으로 하는 표면 부착 오염 물질의 제거방법을 제공하는 것이다.

이는 휘발한 바와 같이 아세트산과 같은 특정한 유기 용제가 물보다 약 10배나 오존을 용해시키고, 액막에서도 이 중의 오존이 표면 부착 오염 물질에 작용하는 데 충분한 양으로 존재하기 때문이다. 액막에 접하는 분위기 하에서의 오존 농도가 액 중의 오존과의 평형 농도보다 높으면, 오존은 용이하게 액막 중에 확산되어 단시간 내에 액의 오존 농도가 거의 포화 상태로 상승한다.

따라서, 본 발명은, 상기 방법의 별도의 바람직한 실시형태로서, 오존을 포함하는 분위기 하에서, 유기 용제의 액막을 오염 물질이 부착된 피처리체의 표면에 형성시키고, 이러한 액막에 새로운 용제를 연속적으로 또는 간헐적으로 공급하여 액의 액을 이동시킴으로써, 피처리체 표면과 오존 함유 처리액을 접촉시킴을 특징으로 하는 표면 부착 오염 물질의 제거방법을 제공하는 것이다.

본 발명은, 상기 표면 부착 오염 물질의 제거에 있어서, 제거 처리 후의 오존 함유 유기 용제액을 오존을 용해시키는 유기 용제에 다시 함하여 피처리체의 제거 처리액으로서 공급함으로써, 당해 유기 용제액을 순환 사용하는 처리방법과 처리장치를 제공한다. 아세트산과 같은 비극성 유기 용제는 오존에 의해 분해되는 일이 적고, 예를 들면, 아세트산은 상용 유기 용매 중 오존에 대해 가장 안정한 물질 중의 하나이고, 더구나 오존에 대한 용해도가 높다. 이러한 용해된 오존은 불포화 결합을 갖는 유기물에 대하여 강한 반응성을 갖고 분해 작용을 가질 뿐만 아니라, 반응 시간이 충분할 경우에는 최종적으로 오존에 안정한 카복실산이나 탄산 가스 및 물 등으로 분해되어 버린다. 즉, 이러한 순환 프로세스에서는, 제거 처리에 있어서 필요한 정제가 이루어지므로, 제거 처리액의 수명을 연장시킬 수 있다. 이로써, 매우 경제성이 우수한 본 발명의 가장 특징적인 효과를 갖는 처리방법이 제공된다.

이러한 유기 용제액의 공급은 당해 액을 분무하여 수행하는 것이 바람직하며, 이 경우 막의 액은 유하에 의해 또는 원심력에 의해 이동시키는 것이 바람직하다. 또한, 액 공급은, 가열된 당해 액으로부터 발생하는 증기를 냉각시켜 피처리체 표면 위에서 액화시켜 수행하는 것이 바람직하며, 이 경우, 이러한 응축액의 유하에 의해 증기 세정 기구에서 부착 오염 물질이 제거된다. 또한, 본 발명은 이러한 유기 용제액의 공급에 의한 피처리체 표면의 액막의 이동을 오존 가스가 도입되는 챔버 속에서 수행하는 피처리체 표면의 부착 오염 물질 제거장치를 제공하는 것이다.

본 발명에 있어서, 유기 용제에 의해 피처리체 표면의 부착 오염 물질을 제거할 경우, 반대로 피처리체 표면에 유기 용제 분자가 약간 흡착한다. 그러나, 이의 흡착량은 탄소농도로 (10^{13} 내지 10^{14}) 원자/㎠ 정도의 낮은 수준이다. 이것은 접촉시킨 액에 포함되어 있는 유기 용제가 유기물이기는 하지만 분자 중에 탄소원자가 적고 또한 공존하는 오존이 매우 고농도이기 때문이다. 이것이 본 발명의 최대의 특성이라 할 수 있다. 또한, 이렇게 하여 흡착된 유기물의 피처리체에서의 부착력은 약하고, 또한 산화 처리에 의해 용이하게 탄소농도를 10^{12} 원자/㎠의 낮은 수준으로 저하시킬 수 있다. 산화 처리로서는, 예를 들면, 알칼리·과산화수소 세정과 같은 산화 세정 또는 184.9nm와 253.7nm의 자외선 조사하에서의 오존 산화 처리를 들 수 있다. 또한, 피처리체 표면이 실리콘 산화막으로 이루어진 경우에는, 묽은 플루오르산에 의한 표면층의 근소한 박리에 의해, 이에 가까운 탄소농도 수준으로 흡착 분자를 제거시킬 수 있다.

본 발명에 사용되는, 기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제는, 일반적으로 비극성 유기 용제이다. 당해 분배계수(D)는, 표준 상태에서 액상의 유기 용제와 이것과 접하는 기상 상태의 불활성 가스 간의 오존의 분배계수이다. 즉, 분배계수(D)는 유기 용제 중의 포화 오존 농도(mg/L)/가스 중의 평형 오존 농도(mg/L)로 나타낸다.

본 발명에서 사용되는 유기 용제의 분배계수는 바람직하게는 1.0 이상, 보다 바람직하게는 1.5 이상, 더욱 바람직하게는 2.0 이상이다. 기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제라면, 특히 제한없이 본 발명에 사용할 수 있지만, 환경, 위생 등에 미치는 영향 면에서 바람직한 유기 용제는, 화학식 $C_nH_{2n+1}(COOH)$ 의 지방산(여기서, n은 1, 2 또는 3의 정수이다) 및 디글로로메탄이고, 특히 바람직하게는 상기 지방산이다. 당해 지방산에는 아세트산, 프로피온산 및 부티르산이 포함된다. 이들 유기 용제는 1종 단독으로 사용하거나 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 처리액 중의 오존 농도는 100ppm 이상이 바람직하고, 20ppm 이상인 것이 보다 바람직하다. 오존 농도가 100ppm 미만인 경우에는 충분한 오염 물질 제거 작용이 수득되지 못하는 경우가 있다.

상기와 같은 지방산의 순도가 99.7%인 것은 25℃에서 D가 약 1.9이기 때문에, 정제수의 경우보다 약 10배 고농도의 오존액이 수득된다. 따라서, 오존수의 경우보다 훨씬 강한 오염 물질 제거 능력을 나타낸다. 제거 처리시에는 이러한 오존액에 침지시키는 것도 좋지만, 이들 유기 용제의 표면장력이 대단히 작고 30dyn/cm 이하인 것을 이용하여 액막을 처리하는 것이 바람직하다. 액은 피처리체 표면 전체에 용이하게 막상(膜狀)으로 퍼진다. 여기서, 액이 이동하면 액에 작용된 표면 오염 물질도 동시에 이동하여 제거가 효율적으로 진행된다. 또한, 부착 유기물에 붙잡혀 있는 미립자도, 표면장력이 작은 액에 유기물이 녹아 이의 액이 이동하기 때문에, 용이하게 제거된다.

이들 카복실산 중에서는 가격, 고순도 시판품의 이용가능성, 독성의 문제가 거의 없다는 점에서, n이 1인 아세트산이 바람직하다. 용점이 16℃이므로 취급하기 어려운 면도 있지만, 통상의 클린룸 온도에서는 문제가 없고, 휘발한 바와 같이 회수에 관해서는 유리한 면도 있다. n이 2인 프로피온산은 용점이 -20℃이므로, 산에 민감한 피처리체에 대하여 산의 작용은 약화시키고 오존은 고농도로 할 수 있는 저온 처리가 가능해진다. n이 3인 부티르산은 인화점이 72℃로서 아세트산이나 프로피온산보다 약 20℃ 정도 높다. 가온에 의해 반응을 촉진시키고자 할 경우, 약 70℃에서 처리하는 것이 위험을 피할 수 있다.

아세트산은 물을 약간 포함하는 것이 무기염을 용해시키기 쉽고, 또한 응고 온도가 낮아져 사용하기 쉽다. 순도 97%에서는 D가 1.7,

95%에서는 D가 1.5, 90%에서는 D가 1.3, 85%에서는 D가 1.1인 경우에는 충분히 고농도의 오존액이 수득된다. 따라서, 아세트산에 5용량% 이하의 무기산, 특히 플루오르산을 포함하는 물을 첨가하면 금속 오염물을 동시에 잘 제거할 수 있다. 이와 같이 높은 D값이 얻어지기 때문에, 고순도 오존 발생 장치에서 수득되는 오존 가스를 다수의 미세 구멍으로부터 순도 85% 이상의 아세트산에 버블링시키면, 오존 농도가 100mg/L 정도였다 하더라도, 용이하게 오존 농도는 100ppm 이상으로 되어 본 발명에 제공할 수 있다. 오존 농도가 200mg/L인 오존 가스를 사용하면 액의 오존 농도는 수분 내에 200ppm 이상으로 된다.

오존 가스를 버블링시키는 발산 기구로서 유리 필터를 사용하면, 약 5분 후에 거의 포화 농도에 도달할 수 있고, 거의 400ppm까지 오존 농도를 높일 수 있다.

오존 농도가 300mg/L인 오존 가스를 사용하면, 헨리의 법칙에 따라 액의 오존 농도는 비례적으로 증가하고, 특히 처리 장치의 안전성을 증시하여 아세트산 중의 수분을 30%로 증가시켜 처리하더라도, 액 중의 오존 농도는 200ppm 이상으로 되므로, 본 발명의 제거 처리의 효과가 충분히 얻어진다. 이러한 오존 농도를 갖는 액에서는 청자색이 현저하게 선명해진다. 색의 농도는 오존 농도와 정비례의 관계가 있으며, 간단한 비색에 의해 액의 오존 농도를 소정치로 관리할 수 있다.

처리 후 발청을 일으키는 위험성을 내포하는 산이나 수용성 용매의 사용이 요구되지 않는 경우, 유기 용제로서 디클로로메탄이 바람직하다. D가 2.0인 경우에는, 오존이 분해되기 어렵고, 독성도 비교적 적다. 또한, 디클로로메탄은 증기 세정 기구에서 본 발명을 실시하는데에 적합하고, 아세트산과의 혼합액으로서 사용할 경우 오염 물질 제거 효과가 더욱 높아진다.

본 발명에서 카복실산을 사용하는 경우에는, 피처리체로서 전자공업용 기판이 적합하다. 환경 분위기로부터의 흡착이나 유기재료와의 접촉으로 생기는 부착 오염 물질을 용이하게 제거할 수 있다. 특히, 실리콘 산화막 상의 포지티브형 노블락 수지계 내식막은 1 내지 6 μ m/분이라는 종래보다도 2자리수 가까이 빠른 박리 속도로 제거할 수 있다. 디클로로메탄의 경우에는 피처리체가 금속 가공품이나 유리 가공품인 것이 적합하고, 오일성 오염이나 피치·왁스 등을 제거하는데 단독 사용되는 경우보다 물방울 접촉각 평가에서 우수한 청정화면이 수득된다. 피처리체의 형상은 판상(板狀)이 바람직하지만, 액막의 이동에 큰 얼룩이 없는 한 피처리체의 형상은 중요치 않다.

본 발명을 실시하기 위해서는, 유해한 오존 가스가 환경대기를 오염시키지 않도록, 기밀(氣密)이 유지되는 챔버 내 또는 드래프트 내에서 처리할 필요가 있다. 실온에서 처리하므로 유기 용제의 기화는 비교적 적고, 기화에 의한 외계의 오염도 동시에 저지할 수 있다. 이 기밀실로부터의 배기관은 파장이 253.7nm인 자외선 조사 또는 알칼리액 처리 등을 이용한 오존 분해기에 접속된다. 이러한 배기관의 중간에 냉각 기구를 설치하면 유기 용매를 액화하여 회수할 수 있다. 아세트산을 사용하는 경우에는 간단히 방결되기 때문에 높은 회수율로 수득된다. 따라서, 본 발명은 환경을 거의 오염시키지 않으면서 실시할 수 있다.

본 발명에 의한 내식막 제거 처리를 위해 웨이퍼를 캐리어에 넣어 오존 함유 아세트산에 침지시키는 경우, 내식막 박리 속도가 크기 때문에 오존수 침지의 경우와 같은 캐리어에 의한 영향이 적고, 주변까지 균일하게 내식막을 박리시킬 수 있다. 그러나, 침지 처리의 경우에는 처리액을 반복하여 사용하기 때문에, 처리 후의 웨이퍼를 즉시 순수 린스조에 넣으면 웨이퍼 표면에서 용해 물질이 석출되어 반대로 오염이 생긴다. 따라서, 아세트산 린스조가 필요하게 되고, 장치내의 액액의 양이 지나치게 많아진다.

본 발명의 액막에 의한 처리에서는, 액량이 적어도 오존 농도가 높기 때문에 오염 물질에 대한 반응이 빠르고, 또한 액이 이동하여 용해한 오염 물질이 경시적으로 피처리체로부터 이탈하기 때문에, 침지법보다 제거 능력이 높다. 막상 액의 이동은 유하 또는 원심력에 의한 중앙으로부터의 확산을 이용한다. 액의 이동 속도는, 공급량이, 6인치 웨이퍼에서 1분당 1 내지 3mL 정도이면 충분하다. 장치는, 통상의 스프레이 세정 장치, 매엽 스프인 세정 장치 또는 증기 세정 장치와 같이 구성할 수 있다.

본 발명의 특성인 액막 처리에 의해 오존 농도를 신속히 높이고 또한 이의 농도를 유지하기 위해서는, 이들 장치의 챔버 속에 오존 가스의 도입구와 배기구를 설치하고, 오존 가스를 챔버 속에 충전시키는 것이 효과적이며, 이것이 본 발명의 특성으로 하려는 바이다. 그러나, 오존 농도가 200mg/L를 초과하는 고농도 오존 가스를 사용하는 경우에는 특히 챔버 내에 오존 가스를 도입할 필요가 없다.

이하의 실시예에서 사용하는 오존 가스는 소형의 방전 방식의 오존 발생 장치에 1%의 질소를 포함하는 산소를 0.5 내지 2L/분의 유속으로 흘러 수득한 오존 농도가 200mg/L 정도인 오존 가스이다. 오존 가스를 흡수하는 아세트산으로는 순도 99%(남은 물)를 사용하였다.

각 실시예의 제거 처리의 대상이 되는 광광성 내식막은 100nm의 산화막을 붙인 p형 실리콘 웨이퍼 상의 800nm와 1.5 μ m의 두께의 것이다. 내식막을 형성하기 위한 처리는 통상의 LSI 공정에서 행해지는 도포 장치에 의해 표준 순서로 수행하였다. 우선 HMDS를 도포하고, 진공 굽기를 포함해서 100℃에서 1분 동안 처리하고, 실온으로 냉각한 후, 노블락 수지계 내식막을 상기의 두께로 도포하였다. 베이킹은 얇은 내식막 쪽은 140℃에서 1분 동안 수행하고, 두꺼운 쪽은 90℃에서 2분 동안 수행하며, 후자는 높은 양으로 이온을 주입시킨 시료로 준비하였다.

고도화한 초 LSI에서는 내식막 박리 후의 유기물 잔존량이 매우 적어야 하기 때문에(유기탄소 농도 2×10^{13} 원자/cm² 이하), 본 실시예에서의 내식막 박리 후의 실리콘 산화막 상의 유기물 잔존량은, 일본 특허원 제(평) 10-253346호에 기재되어 있는 고광도 하전 입자 방사화 분석법에 의해 표면 유기탄소의 절대량을 구하였다.

본 발명에 있어서의 실리콘 웨이퍼 상의 유기 오염에 대한 세정 효과를 고의로 강하게 유기 오염시킨 시료를 사용하여 동일한 하전 입자 방사화에 의해 분석한 결과, 세정 후의 잔존 유기탄소 농도가 충분히 감소한 것으로 확인되었다. 또한, 반도체 공장의 클린룸 속에서 실리콘 웨이퍼를 오염시키는 오염 물질의 대부분은 DOP인 것으로 공지되어 있기 때문에, ¹⁴C로 표지한 DOP를 합성하여, 이것으로 고의 오염시킨 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 세정 후의 잔존량은 영상 플레이트를 사용하는 라디올리노그래피로 방사능을 계측하여 구하였다.

또한, 평면 위에 부착된 오염 물질이 유지류 또는 HMDS의 경우에는 물방울 접촉각이 커지기 때문에, 이러한 오염 물질에 대한 제거 효과는 물방울 접촉각이 몇 ° 정도로 저하되는지의 여부로 판단하였다.

[실시예 1]

캐리어에 넣은 다수 개의 광광성 내식막 부착 웨이퍼를 오존아세트산액에 침지시켜 당해 막을 제거시키는 장치의 개념도를 도 1에 나타낸다.

실험용으로 만들어진 드래프트는 전방실(1), 처리실(2), 후방실(3)로 구획되어 있고, 전체면에 유리 문이 있지만, 조작시 드래프트 내는 외부와 격리되고, 모든 조작은 외부에서 이루어진다. 7개의 웨이퍼(4)가 들어 가는 석영 유리로 만든 캐리어(5)를 전방실에서 처리실로 주입하여 처리한 후 후방실을 지나서 드래프트로 들어갈 수 있도록, 전방실과 후방실에는 처리실 내의 오존과 아세트산을 포함하는 분위기가 드래프트 밖으로 새지 않도록 하는 공기 치환 기구(도시하지 않음)와 개폐 가능한 호구(6)가 설치되어 있다.

석영 유리조(7)는 아세트산 속에서 오존 처리를 수행하는 조이고, 석영 유리조(8)는 아세트산 린스조이다. 또한, 석영 유리조(9)는 오버플로린스조에서 초순수물이 밸브(10)가 달린 도입관(11)과 배수관(12)으로 공급·배수되게 되어 있다.

아세트산은 밸브(13)가 달린 도입관(14)에서 린스조로 공급되고, 린스조에 채워진 아세트산은 도통관(15)에서 오존 처리조(7)로 들어간다. 웨이퍼 처리를 거친 아세트산은 밸브(16)가 달린 배액관(17)에서 서서히 배액 탱크로 배출된다. 각각의 조에서의 처리액의 양은 약 5L이다. 오존 처리조에서는 오존 가스가 석영 유리관(18)에 의해 도입되고, 이 관의 선단부(19)는 처리조의 저부에 배치되며, 다수의 가스 발산용 미세구멍이 설치되어 있다. 오존 가스를 2L/분의 유속으로 공급한 바, 아세트산 중의 오존 농도는 5분 동안 200ppm 이상으로 증가하였다. 800nm 내식막 웨이퍼를 세팅한 캐리어를 로봇 팔(20)로 전방실에 넣고, 오존 농도가 200ppm 이상인 오존 아세트산조에 1분간 침지시킨 다음, 아세트산 린스조에서 1분 동안 린스하고, 린스조 상부에 30초 동안 방치하여 아세트산 수조로 낙하하여 웨이퍼 표면이 얇은 아세트산막에 피복된 상태에 달한 곳에서 초순수조(超純水槽)로 옮겨 3분간 오버플로 린스하고, 후방실에서 캐리어를 제거시켰다. 웨이퍼를 스핀건조하여 육안으로 검사한 결과, 전체면에서 내식막이 잔존하는 곳은 보이지 않았다.

웨이퍼를 2cm×2cm 크기의 칩으로 절단하여 하전 입자 방사화 분석을 실시한 결과, 표면 유기탄소 농도는 4×10^{14} 원자/cm²이었다. 내식막은 제거되었지만, 아세트산 분자의 흡착 이외에 메틸실리콘층의 일부가 잔존할 우려가 있다. 그러나, 이러한 오존아세트산 처리는 노블락 수치계 내식막에 대하여 800nm/분 이상의 박리 능력, 즉 오존수 처리에 의해 1자리 이상의 강력한 박리 능력을 갖는다.

드래프트 내에 발생한 아세트산 증기와 오존 가스는 팬에 의해 배기구(21)로부터 배기되고, 도 2의 개념도에서와 같이 배기 처리된다. 조(7) 내의 아세트산 중의 오존 농도가 100ppm을 넘으면, 오존에 의한 청지색은 선명해진다. 색의 농도는 오존 농도와 정비례의 관계가 있으며, 광원(22)과 수광부(23)에 의해 파장 595nm에서의 흡광도를 측정하여 오존 농도가 소정치에 달하면 오존 가스의 공급을 중단시킴으로써, 유해한 오존의 배출을 최대한으로 조절할 수 있다.

배기구에서 시작되는 배기관(24)은 유출관(25)을 갖는 방결실(26)까지 이어져 있다. 방결실은 냉각 뿐만 아니라 가열도 가능한 열교환기(27)에 수납되어 있다. 유출관은, 아세트산 회수 탱크(28)를 탈착할 수 있고 오존 배기관(29)이 부착되어 있는 봉관(30) 속으로 돌출되어 있다. 오존 배기관에는 송풍기(31)가 연결되고, 본 실시예의 조작시 일폐된 드래프트 중의 분위기는 이 송풍기에서 배기된다. 이 때 열교환기를 가동시켜 방결실 내를 10℃ 이하로 내려, 배기 중의 아세트산을 실내에서 방결시킨다. 방결된 아세트산은 일련의 조작이 끝난 후 가온 용해하여 탱크로 회수한다.

송풍기를 거친 배기는 저압 수은등에 의한 253.7nm 자외선 조사기에 도입하여 오존 및 남은 아세트산을 분해한다. 실시예 1에서, 드래프트 외의 분위기 하에서는 오존 냄새 및 아세트산 냄새가 전혀 느껴지지 않았다.

[실시예 2]

실시예 1에서와 같이 오존 아세트산에 1분 동안 침지한 경우에는 유기탄소 잔존량이 약간 많기 때문에, 침지 시간을 10분으로 하여 동일하게 오존 농도 200ppm 이상으로 처리하였다. 1.5μm 내식막에 높은 양으로 이온을 주입시킨 웨이퍼를 사용하고, 하기 6종류의 시료에 내식막이 도포되지 않은 웨이퍼를 대조군으로서 가하여, 캐리어에 세팅하였다. 한편, 표면에 흡착된 아세트산 분자를 제거할 목적으로, 순수 린스를 1MHz의 초음파 진동자가 하부에 달려 있는 오버플로 린스조와 교체하여 10분간 처리하였다.

- (1) 800nm 내식막 웨이퍼
- (2) 1.5μm 내식막 웨이퍼
- (3) 30KcV에서 1×10^{14} /cm²의 양으로 B⁺ 이온 주입을 행한 웨이퍼
- (4) (3)에 1μm의 에칭을 행한 웨이퍼
- (5) 30KeV에서 1×10^{15} /cm²의 양으로 B⁺ 이온 주입을 행한 웨이퍼
- (6) (5)에 1μm의 에칭을 행한 웨이퍼

처리 완료한 웨이퍼에서, 웨이퍼(5)에 1×10^{15} /cm² 정도의 내식막이 분명히 잔존하는 것을 제외하고는, 육안으로는 내식막이 잔존하지 않았다. 그러나, 표면의 분진을 계수측정한 결과, 1×10^{15} /cm² 이온 주입 내식막으로부터 탈리된 내식막에 의한 오염이 현저하였기 때문에, 새로이 시료(5)를 제거하고 처리를 행한 결과, 0.2μm 이상의 미립자수는 15개 이하였다. 하전 입자 방사화에 의한 분석 결과, 유기탄소량은 총 (7 내지 10)×10¹³ 원자/cm²였고, 1×10^{14} /cm² 이온 주입 웨이퍼를 포함해서 내식막은 완전히 제거되었으며, 메틸실리콘층도 대부분이 제거된 것으로 추정된다.

이들 웨이퍼에 대하여 NH₄O:H₂O₂:H₂O(1용량:1용량:12용량)의 SC-1 세정을 후속수행하면, 잔존 유기탄소량은 모든 시료에서 (4 내지 7)×10¹³ 원자/cm²로 되어 메틸실리콘층과 흡착 아세트산도 완전히 제거되었다.

[실시예 3]

오존아세트산의 내식막 용해 능력이 크기 때문에, 도 3과 같이 오존아세트산을 분무 노즐(32)로 웨이퍼에 공급하고, 액막을 유지시켜 내식막 제거를 시도하였다. 상하 가능한 덮개(33)로 덮여지는 챔버(34)에는, 밸브(35)에서 오존 가스를 공급할 수 있는 도입관(36)과 오존 가스 배출관(37)이 있고, 웨이퍼(4)를 세팅한 캐리어(5)가 축(38)에 의해 근소한 요동을 하는 대(39)가 설치되어 있다. 밸브(40)는 처리 완료 아세트산이 배출관(41)에서 처리중인 경우에는 닫히고, 처리 후에는 배출시킨다. 오존 가스를 2L/분의 유속으로 챔버 내에 도입함과 동시에, 캐리어를 요동시켜, 웨이퍼 상에 위치한 분무 노즐로부터 오존아세트산을 웨이퍼 위로 적하시킨다. 분무는 초기에는 웨이퍼 전체면이 젖을

때까지 행하고, 그 후에는 오존아세트산이 각 웨이퍼의 하단에서 적하하는 정도로 간헐적으로 행한다.

오존아세트산의 분무는, 임핀저(impinger) 구조의 흡수 용기(42) 중의 오존아세트산을 3방향 코크(43)를 사용하여 전자 밸브(44)를 통해 질소 압력으로 분무관(45)에 송입함으로써 수행한다. 오존아세트산은, 미리 밸브(46)를 통하여 도입관(47)과 다공 노즐(48)에 의해 오존 가스를 1L/분의 유속으로 500 mL의 용기 내의 아세트산으로 보내어 오존을 흡수시켜 제조하였다. 이러한 아세트산은 도입관(49)과 랩(50)에서 도입된 것이다.

내식막 박리는 실시예 2에 나타난 시료(5)를 제거함으로써 수행하였다. 분무 처리는 간헐의 정지시간을 포함해서 10분, 1개당 20cc의 분무액량으로 수행하였다. 그 후, 도입관(36)으로부터 질소 함유 산소만을 흘려 웨이퍼 상의 아세트산을 건조시켰다. 이어 대하여 실시예 2와 같이 SC-1 세정을 행한 결과, 잔존 유기탄소량은 총 (3 내지 7)×10¹²원자/cm²로 되었고, 어느 쪽의 웨이퍼에서도 0.16μm 이상의 입자수는 10개 이하였다. 아세트산 대신에 프로피온산을 사용하여 동일한 처리를 수행한 결과, 잔존 탄소량은 아세트산의 경우와 유의차는 없었다.

[실시예 4]

실시예 2의 시료(5), 즉 1×10¹⁵ 이온 주입 내식막에 대하여, 실시예 3과 동일하게 오존아세트산 분무 처리를 행하였다. 단, 아세트산에 1/200용량의 플루오르산(49중량%)을 첨가하였다. 1개당 20cc의 양으로 간헐적으로 10분 동안 분무할 경우에는, 내식막이 거의 제거되지는 않지만 명백하게 취약화되었다. 이 웨이퍼에 대하여, 초순수물로 고압 제트 분무를 수행하여 스펀건조한 결과, 산화막 면상의 물방울 접촉각이 5°이하로 되었다. 이에 대하여, SC-1 세정을 행한 결과, 잔존 유기탄소량은 6×10¹²원자/cm²로 되었고, 높은 양으로 이온 주입시킨 내식막을 제거할 수 있었다.

[실시예 5]

상기한 각각의 실시예에 사용한 것과 동일한 4개의 산화 웨이퍼에 대하여, 각각에, ²²Na로 표지한 Na를 7×10¹¹ 원자/cm², ⁶³Ni로 표지한 Ni를 2×10¹¹ 원자/cm², ⁵⁹Fe로 표지한 Fe를 5×10¹¹원자/cm², ⁶⁴Cu로 표지한 Cu를 5×10¹¹ 원자/cm²의 양으로 고의 오염시켰다. 이 오염은 각 원소의 염화물을 수용액과 공지된 증발법으로 웨이퍼 표면에 대체로 균일하게 되도록 부착시키고, 140℃에서 탈수 처리하였다. 그 다음, HMDS의 도포 처리를 행하여, 강한 유기 오염이 존재하는 경우의 플루오르산 함유 오존아세트산 처리의 금속 오염 제거 능력을 조사하였다. 실시예 4와 동일한 플루오르산 함유 오존아세트산으로 실시예 3과 같이 분무하여 3분 후에 정지시키고, 캐리어마다 순수 린스 장치가 부착된 스펀건조 장치로 극순수 린스를 1분 동안 수행한 후 건조하였다. 모든 웨이퍼에서 물방울 접촉각이 4°이하로 되고, HMDS에 의한 메틸실리콘층이 실질적으로 제거됨을 알았다. 또한, 각 웨이퍼의 방사능의 계측에 의해 모든 원소에서 3×10⁹ 원자/cm² 이하로 되고, 이러한 처리가 금속 오염 제거에도 유효함을 알았다.

[실시예 6]

상기한 각각의 실시예에서 사용한 것과 동일한 웨이퍼를 플루오르산에 침지하여 산화막을 제거하였지만, 이면(에칭 마무리면)에 대하여, 묽은 플루오르산으로부터 반감기 12.8시간으로 γ선을 방사하는 ⁶⁴Cu로 표지한 Cu를 1×10¹¹ 원자/cm²의 양으로 흡착시키고, 또한 그 이면에 대하여, 반감기가 대단히 길어 β선만을 방사하는 ¹⁴C로 표지한 DOP를 1×10¹⁴ 분자(2.4×10¹⁵ 탄소원자)/cm²의 양으로 부착시켰다. 이 시료에 대하여 실시예 5와 같이 플루오르산 함유 오존아세트산 처리와 순수 린스·건조를 행하여 γ선 측정을 수행한 결과, Cu의 잔존량은 2×10⁹ 원자/cm²였다. 또한, ⁶⁴Cu로부터 β선이 소실된 1주 후에 β선 측정을 행하여 DOP의 잔존량을 구한 결과, 탄소 농도로 7×10¹² 원자/cm²였다. 따라서, 이러한 오존아세트산 처리는 이면에 부착된 유기물이나 금속 등의 오염 물질의 제거에 충분한 효과가 있는 것으로 보인다.

[실시예 7]

묽은 플루오르산의 스펀 세정·스핀 린스·스핀 건조를 수행할 수 있는 매업 세정기를 개조하여 도 4와 같은 매업 스펀 오존아세트산 처리 장치를 제조하였다. 스펀축(51)을 갖는 챔버(52)의 덮개(53)에는 저압수온등(54)을 내장시켰다. C-200UZ 3개를 병렬시켜 사용하였다. 수온등의 184.9nm 자외선이 손실없이 지지구(55)에 유지된 피처리체 웨이퍼(56)의 표면에 도달하도록 덮개의 일부를 합성 석영 유리판(57)으로 하였다. 챔버(52)에는 밸브(58)로 공급되는 오존가스 도입관(59)과 배출관(60)이 있고, 또한 오존아세트산 처리 동안에만 회전하여 웨이퍼 중앙에 아세트산 또는 오존아세트산을 적하하는 아세트산 도입관(61)과 처리후 극순수 린스를 행하기 위한 극순수 도입관(62)이 부착되어 있다. 각각 밸브(63과 64)로 유입된다.

실시예 2에 나타난 800nm 내식막 시료(1)와 이온 주입후 에칭한 시료(4)에 대해, 이 장치에서 내식막 박리를 수행하였다. 어느 것이나 웨이퍼의 회전수를 100rpm으로 하고, 오존 농도 200mg/L의 오존 가스를 2L/분의 유속으로 공급하였다. 아세트산 도입관(61)으로부터, 실시예 3에 나타난 것과 유사한 오존 흡수 용기에서 제조한 200ppm 이상의 오존아세트산을 중앙에 유입하고, 웨이퍼 전체면이 젖으면 약 80방울을 1분 동안 적하시켰다. 그 후, 초순수물을 20초 동안 유입시켜 스펀린스하고, 오존의 도입을 중단하여 웨이퍼를 4000rpm으로 스펀건조시킨 후, 100rpm에서 1분간 자외선을 조사하였다. 웨이퍼를 하전 입자 방사화로 분석한 결과, 잔존 유기탄소는 3 내지 5×10¹² 원자/cm²이며, 내식막과 메틸실리콘층도 충분히 제거되었다.

[실시예 8]

이전의 실시예에서 사용한 도 4의 장치에 있어서, 챔버덮개(53)에 대하여 저압 수온등을 설치하지 않고서 단지 덮개의 기능만을 갖도록 하는 한편 극순수 도입관(62)과 동일한 묽은 플루오르산 도입관을 추가하였다. 실시예 2에 나타난 800nm 내식막 시료(1)에 대해 이전의 실시예와 동일하게 오존아세트산 처리와 순수 린스를 행한 후, 묽은 플루오르산(플루오르산:물=1용량:50용량) 린스를 15초, 순수 린스를 15초 동안 수행한 후, 이전의 실시예와 같이 스펀건조하였다. 잔존 탄소량은 1×10²³원자/cm²로서 이전의 실시예보다 약간 높지만, 장치 제조에서 충분히 실용할 수 있는 흡착 분자 제거가 이루어졌다.

[실시예 9]

실시예 6과 같이 산화막을 제거한 웨이퍼에 대하여 SC-1 처리를 행하여 ^{14}C 표지 DOP를 헥산에 용해시켜 전체면에 도포하고, 헥산을 급속히 증발시켜 DOP 농도가 1×10^{14} 분자/ cm^2 인 고의 오염 시료를 제조하였다.

실시예 7의 장치를 사용하여, 도입관(61)으로부터 순도 99%의 프로피온산을 도입하고, 동일 실시예와 완전히 동일하게 1분 동안 처리하고 순수 린스·자외선 조사를 행하였다. 단, 웨이퍼의 회전수는 50rpm, 웨이퍼가 젖은 후의 적하량은 50방울로 하였다. 처리 종료후 방사능을 측정한 결과, 잔존 DOP는 2×10^{11} 분자(5×10^{12} 탄소원자/ cm^2)이고, DOP는 충분히 제거할 수 있었다.

[실시예 10]

본 발명에 의한 액막 처리를 증기 세정 기구로 행한 경우의 실시예를 도 5에 의해 설명한다. 이 장치는, 상하 가능한 덮개(65), 디클로로메탄액을 저부(66)에 모아 이를 가열하여 증기화하는 가열기(67)와 액의 윗쪽에 세팅한 캐리어(68)에 들어간 판상 유리 피처리체(69)를 냉각시키는 냉각관(70)을 장비한 챔버(71)로 구성되어 있다. 이 장치의 특색은 밸브(72)를 구비한 오존 가스 도입관(73)과 오존 가스 배기관(74)이 설치되어 있는 것이다. 당해 도입관의 선단은 오존 가스의 미세 포말을 액내에 발생시키고, 오존과 디클로로메탄의 혼합 가스를 만드는 다공관(75)에 접속되어 있다. 장치는 스텐레스강의 판과 관으로 만들어졌다.

렌즈 연마용의 피치를 도포한 유리판을 고의 오염 시료로서 캐리어에 세팅하고, 약 200mg/L 농도의 오존 가스를 2L/분의 유속으로 흘리면서, 디클로로메탄의 증기 세정을 행하여, 디클로로메탄 만의 증기 세정과 비교하였다. 어느 것이나 10분 내에 건조 상태로 마무리하여 물방울 접촉각을 측정한 결과, 오존을 사용하지 않는 경우에 30 내지 35°인데 반해 약 10°이하로 되었다. 그 후, C-200UZ에 의한 자외선 조사를 2분 동안 수행한 결과, 물방울 접촉각은 3°로 되었다. 디클로로메탄 만의 세정품에서 이 각도를 얻기 위해서는 자외선 조사를 20분 이상 수행해야 한다.

[실시예 11]

실시예 9의 캐리어에 도금 전 처리로서 오일성 오염의 제거가 필요한 철판을 세팅하고, 동일 실시예와 같이 증기 세정 처리와 2분간 자외선 처리를 행한 결과, 물방울 접촉각은 세정전의 55°에서 4°로 되었다.

[실시예 12]

200mg/L 내지 300mg/L의 고농도 오존이 0.5 내지 1L/분의 유속으로 얻어지는 오존 발생 장치를 준비하였다. 석영으로 만든 유리 필터를 노출 말단으로 한, 석영 유리로 만든 임핀저(용적 100 mL)에 물을 비율을 달리하여 첨가한 아세트산을 채워, 당해 발생 장치에서 제조한 오존을 220mg/L 포함하는 1% 질소 함유 산소 가스를 버블링시키고, 5분 후 오존이 포화된 것을 대상으로 액에 용해된 오존 농도를 측정하였다. 정량법은 오존에서 요오드화 칼륨이 요오드로 변하는 반응을 이용한 용량분석법이다. 도 6의 점선은 수분 함유 아세트산의 아세트산 농도와 수득된 포화 오존 농도와와의 관계를 나타낸다(액온은 20°C).

오존 포화 수분 함유 아세트산의 아세트산 농도와, 당해 오존 포화 아세트산의 노볼락 수지계 내식막 IX555(JSR주식회사제)에 대한 박리 속도와와의 관계를 구한 것이 도 6의 실선이다. 이 관계를 구하는 실험은 다음과 같이 실시되었다.

상기 서술한 바와 같이 HMDS 도포 처리를 행한 100nm 산화막 웨이퍼에 대하여, 상기의 IX555를 1.5 μm 의 두께로 도포하고, 140°C, 60초의 베이킹을 행한 시료를 2cm×2cm 크기의 사각으로 절단하고, 소형 석영 비아커의 바닥에서 상기 오존 포화 아세트산을 10mL 가하고 요동시켜 육안으로 내식막이 완전히 박리하는 시간을 구하고, 이의 값으로부터 박리 속도를 계산한다.

이 도면으로부터 220mg/L의 오존 가스를 사용하면, 오존 포화량은 380mg/L이고, 98% 이상의 순도의 아세트산의 노볼락 수지계 내식막 IX555에 대한 박리 속도는 6 μm /분 이상에 이른다는 것을 알았다. 본 발명에 있어서, 아세트산 중의 오존 농도가 거의 400mg/L로 되면, 1.5 μm 의 두께의 내식막은 15초 정도의 매우 단시간에 제거될 수 있다.

[실시예 13]

상기와 같이 오존 가스의 농도를 높여, 오존 발생용으로 유리 필터를 사용하면 용이하게 오존 400ppm 정도의 고농도의 아세트산이 수득되고, 30초 이하의 접촉으로 노볼락 수지계 내식막을 제거할 수 있기 때문에, 이러한 고오존 농도 아세트산에 의한 처리에는 매엽 스펀 세정 기구의 이용이 적합하다고 할 수 있다. 따라서, 실시예 7의 매엽 스펀 세정 기구를 사용하여, 도 7의 단면도에 나타난 내식막 제거장치를 제조하였다. 매엽 스펀 처리에 있어서의 피처리체 웨이퍼(56)는, 이의 지지구(55)가 스펀회전축(51)에 의해 회전 기구(76)에서 구동되어 스펀회전하게 되어 있고, 스펀 처리시에 비산하는 처리액을 회수하는 챔버(52)에 둘러싸여 있다. 이의 매엽 처리 기구, 피처리 웨이퍼의 전부를 수납하는 웨이퍼 카세트(77)의 지지대(78) 및 카세트와 지지구(55)의 사이에서 웨이퍼를 자동으로 출입시키는 반송구 포트(79)가 방폭형의 케이스(80) 내에 구비되어 있다. 한편, 웨이퍼 출입시에 챔버의 벽면의 일부(80)가 자동으로 열리게 하는 기구가 설치되어 있다. 이 케이스의 벽에는, 당해 웨이퍼 표면에 오존아세트산을 방출하는 노즐(82)을 말단으로 한 처리액 공급관(83)과 린스용의 아세트산을 방출하는 노즐(84)을 말단으로 한 아세트산 공급관(85)이 관통하고 있다. 한편, 2개의 공급관은 밸브 조작으로 1개로 모으는 것도 가능하다.

또한, 챔버 바닥에 고인 아세트산을 배출하는 액배출관(86), 케이스 내의 분위기를 치환하기 위한 기체 도입관(87) 및 Mn과 같은 촉매를 사용한 오존 분해기(도면에는 표시 생략)에 송기하는 오존 배기관(60)이 케이스 벽면을 관통하고 있다. 한편, 피처리체에는 웨이퍼 카세트를 출입시키는 개폐 가능한 문(6)이 설치되고, 케이스내 분위기로부터 오존 및 아세트산이 배출되어 있는 경우에만 개폐한다.

오존아세트산액은 오존 흡수 용기(42) 속에 모인 아세트산(88)에 대하여, 석영으로 만든 유리 필터의 오존 발생기(89)에 오존 가스를 밸브(58)를 거친 배관(59)으로 송입함으로써 제조할 수 있다. 통상은 5분의 통기로 거의 포화 오존 농도가 된다. 이 액은 P라 표시된 테프론으로 만든 송액 펌프와 F로 표시된 분진용 정밀 필터를 통해 공급관(83)으로 소정시간 내에 노즐(82)까지 송액된다. 아세트산의 오존 흡수 용기(42)의 공급 및 용기로부터의 배출은 밸브(90)를 갖는 배관(91)에서 행한다. 린스용 아세트산(92)은 별도의 용기(93)에 밸브(94)를 갖는 배관(95)으로

공급된다. 린스액은 송액펌프와 분진용 정밀 필터를 경유하는 배관(85)에서 소정시간 내에 린스 노즐(84)로 보내져진다. 100nm 산화막의 6" 웨이퍼에 상기 서술한 바와 같이 HMDS를 도포하여 감광성 내식막 IX555에 1.5 μ m의 막을 형성하고, 140℃에서 60초 베이킹한 것을 25개 준비하여, 도 7과 같이 카세트에 넣어 세팅하였다.

오존아세트산은 오존 흡수 용기(87)에 아세트산을 약 300mL 넣고, 220mg/L의 오존 농도의 질소 함유 산소를 1L/분의 유속으로 오존 발생기로부터 버블링시키면, 약 5분 내에 최고 농도 380mg/L에 달한다. 웨이퍼(56)를 1000rpm로 회전시켜, 오존아세트산을 노즐(82)로부터 1.5mL/초의 속도로 배출한 결과, 육안으로는 15초 만에 전체면의 내식막이 박리되었다. 또한, 20초 동안 방출을 계속하여, 아세트산 용기(93) 중의 아세트산을 노즐(84)로부터 1.5mL/초의 속도로 10초 동안 린스하고, 웨이퍼의 회전을 4000rpm으로 올려 30초 동안 스펀건조하였다. 카세트 내의 웨이퍼와 교환하여 25개를 연속으로 처리하였지만, 오존 흡수 용기 중의 내식막 분해 잔사가 축적될 것으로 여상되었음에 불구하고, 육안상 박리 소요 시간인 약 15초는 최후까지 변하지 않았다.

웨이퍼의 박리를 전부 끝낸 카세트를 개체로부터 꺼내어, 통상의 세정 장치에서 10분간 극순수 오버플로 린스한 후 스펀건조하고, 이들 웨이퍼로부터 2cm×2cm 크기의 사각형 칩을 잘라내어, 하전 입자 방사화 분석으로 잔존 유기탄소량을 조사한 결과, (0.8 내지 2.6)×10¹³원자/cm²이며, 내식막 뿐만 아니라 HMDS 막도 거의 제거되었음을 알았다.

이와 같이, 처리액의 열화가 나타나지 않는 것은, 매업 처리 후의 폐오존아세트산액이 오존 포화 용기에 되돌아갔을 때, 고농도의 오존이 항상 존재하기 때문에, 용해된 내식막의 분해가 강력히 진행되어 재사용에 충분한 수준의 순도로 순화가 진행되는 한편 아세트산은 고농도의 오존에서도 거의 변하지 않기 때문이라고 생각된다. 즉, 이 처리법에서는 처리액의 순환 재사용이 가능하고, 추가로 필요한 아세트산은 린스에 사용되는 양 정도라고 할 수 있다. 린스액 분은 흡수 용기 중의 액량이 줄어들어 나가기 때문에, 밸브(90)에 의해 서서히 배출시킨다. 그러나, 배출분의 아세트산의 순도도 높기 때문에, 증류에 의해 매우 높은 회수율로 회수되어, 린스용으로 제공할 수 있다.

[실시예 14]

호흡기계의 의학 진단용에 사용되는 테크네 가스 장치는, 0.1 μ m 이하의 초미립의 탄소 분진이 분산되어 있는 아르곤 분위기를 조성하는 장치에서, 이 미립자는 반감기 6시간의 ^{99m}Tc로 표지되어 있다. 이 장치에서 이전의 실시예에 사용한 내식막 부착 웨이퍼의 막면을 오염시키고, 영상 플레이트를 사용하여 전체면의 부착 탄소 입자에 의한 방사선량을 라디올미노그래피로 구한 결과, 방사능이 2600PSL/cm²였다. 방사선 실험 전용의 매업 실험기를 만들어, 상기 실험과 동일한 오존 농도의 아세트산액으로 동일한 박리 조건에서 내식막을 제거하고, 아세트산 린스·건조한 후, 동일한 라디올미노그래피 측정을 행하였다. 잔존 탄소입자에 근거하는 방사선량은 백그라운드의 20PSL/cm² 이하였다. 이 오존 아세트산 처리는 미립자 제거에도 유효함을 알았다.

[실시예 15]

헨리의 법칙에 의해, 아세트산 중에서 발산되는 가스 중의 오존 농도에 비례하여 오존아세트산액의 오존 농도도 증가한다. 산소 중의 오존 농도가 280mg/L로 증가한 경우의 수분 함유 아세트산 중의 아세트산 농도와 포화 오존 농도의 관계를 계산하여 도 6에 파선으로 나타낸다. 아세트산 농도가 80용량%로 낮아지면 장치의 방폭이 불필요하게 되어 구조상의 이점이 많다. 수분이 이 정도 있더라도 발산되는 가스 중의 오존 농도를 280mg/L로 하면 아세트산 중의 오존 농도는 250ppm이 되고, 노불락 수지 내식막의 박리 속도는 1 μ m/분 정도가 되어, 매업 스펀 처리도 가능해진다.

내식막을 막 두께가 800nm인 노불락 수지 내식막 IQ2002(도쿄오카고교주식회사제)로 하고, 산소 중의 오존 농도를 280mg/L로 하며, 아세트산을 용기 둘 다에 모두 80용량%(남은 물)로 하고, 오존아세트산의 방출 시간을 1분으로 하는 것을 제외하고는, 실시예 12와 완전히 동일하게 실험하였다.

육안상 내식막 박리 시간은 평균 45초였다. 실시예 12와 같이 처리하여 잔존 유기탄소 농도를 측정한 결과, 총 3×10¹³원자/cm² 이하였으며, HMDS 층도 대부분 제거 가능하였다. 또한, 이 후에 SC-1 처리를 행한 결과, 잔존 유기탄소 농도는 5×10¹² 원자/cm² 이하로, 충분히 지나치다고 할 수 있는 정도의 청정도가 얻어졌다.

발명의 효과

반도체의 리소그래피 공정에서 산화막 상의 포지티브형 내식막을 이의 밀착제 HMDS에서 유래하는 계면의 메탈실리콘층을 포함해서 잔존 유기탄소량이 10¹³ 원자/cm² 이하로 되도록 제거하고자 할 경우, 종래의 방법에서는 조성이 충분하게 관리된 피라니아 처리를 행하되, 후속적으로 SC-1 처리를 수행해야만 했다. 피라니아 처리시에는 130℃ 전후의 고온 처리가 필요하고, 이의 성분 중의 H₂O₂는 분해하여 H₂O가 되어 액이 희석되므로 효과가 저하되는 이외에, 이 때 황산이 미스트(mist)로 되어 비산하기 때문에 환경 오염 대책이 중요한 문제가 된다. 본 발명은 오존 처리를 위해 밀폐계가 필요하기는 하지만, 배기의 오존 가스를 용이하게 분해할 수 있고, 또한 아세트산 등의 유기 용제가 실온에서 처리되기 때문에 비산량이 적다. 또한, 아세트산을 사용하는 경우는 분해 처리하기 전에 냉각시켜 회수할 수 있다. 본 발명에 있어서, 제거 처리의 후의 오존아세트산액을 오존을 버블링시킨 오존 용해(흡수)액에 복귀시키면, 오존의 피처리 오염 물질, 예를 들면 노불락 수지계 내식막을 분해하는 능력이 강화되기 때문에, 이러한 내식막의 경우, 수지는 무관산 등으로부터 말레산 등을 지나서, 감광제의 나프록논아지드는 프탈산 등을 지나서, 글리옥살과 글리옥살산으로 분해되고, 최종적으로는 포름산으로부터 물과 탄산 가스로 분해된다. 즉, 이 오존 버블링의 과정에서 정제가 행하여져 아세트산은 사용 수명이 길어진다. 결국, 유기 용제는 오존으로 순화되고, 단지 용해하는 만큼의 다른 내식막 제거제가 용해물을 축적하여 열화하는 것과 비교하여, 매우 적은 사용량으로도 완료되므로 경제성이 우수한 효과가 있다. 따라서, 본 발명에 있어서는 오존도 이러한 유기 용제도 환경 오염에의 대책이 용이하다. 특히, 아세트산은 독성이 대단히 약하기 때문에 안전성이 높다.

또한, 피라니아 처리나 종래의 오존 처리에 비하여, 본 발명의 처리법은 이러한 내식막에 대한 박리 속도가 1자리수 내지 2자리수 빠르다.

이것은 본 발명에 사용하는 유기 용제의 오존 용해도가 물의 약 10배이고, 또한 이들 유기 용제가 오존으로 분해하기 어렵기 때문이다. 또한, 이들 유기 용제는 표면장력이 작고, 용이하게 피처리체 표면으로 퍼지기 때문에, 오존 농도가 높은 유기 용제액막으로 피처리체 표면을 효율적으로 처리할 수 있다. 따라서, 적은 액량으로 처리할 수 있고, 액막 중의 오존 농도를 가능한 한 높게 유지하기 위하여 액막 처리를 오존 분위기 하에서 행하기 때문에, 오존수 처리의 경우보다 적은 양의 오존 가스를 사용하여 완료된다.

본 발명의 포지티브형 내식막 박리 성능이 매우 강하기 때문에, $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 이온 주입 내식막은 용이하게 용해되고, $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 주입 내식막도 후에 고압 제트 분무 세정을 행하면 충분히 제거할 수 있는 정도의 화학 작용(취약화)을 제공할 수 있다. 이온 주입층을 에칭한 내식막에서는, 1분간의 매엽 오존 아세트산 액막 처리로 제거하는 것도 가능하다. 더구나, 액의 표면장력이 작기 때문에, 미세 패턴이 있는 장치 제조 공정에서는 패턴의 구석 구석까지 용이하게 내식막을 제거하는 효과가 있고 미립자도 잘 제거할 수 있다. 또한, 고농도의 오존에 의한 강한 산화력을 갖는 산 처리를 위해, 금속 오염도 제거할 수 있는 등, 각종 오염 물질의 제거에 효과가 있고, 세정제로서의 이 점도 구비하고 있다.

본 발명의 처리로 흡착한 아세트산 등의 카복실산 분자는 후속하는 순수 린스 동안 이온화한다. 이온화한 이들 분자는 산화되기 쉽고, 예를 들면 자외선 오존 처리에서는 매우 단시간에 분해하여 소실되고, 이밖에 알칼리-과산화수소 처리에서도 동일하며, 본 발명은 용이하게 표면 유기탄소 농도를 10^{12} 원자/ cm^2 수준까지 도달시키는 청정화 효과를 갖고 있다.

본 발명의 오존 분위기 하에서의 오존 유기 용제의 이동 액막 처리의 효과는, 오존의 용해도가 높고 또한 표면장력이 작아 독성도 비교적 적은 디클로로메탄의 증기 세정으로 간단히 응용을 할 수 있다. 이 처리는 단시간 자외선 오존 처리와의 조합으로, 물의 부착이 바람직하지 못한 경우의 유기물 등의 오염 물질의 고도한 제거를 간편화하는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제에 오존을 용해시킨 처리액을 오염 물질이 부착된 피처리체의 표면에 접촉시켜 피처리체 표면에 부착된 오염 물질을 제거함을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 처리액의 액막을 오염 물질이 부착된 피처리체의 표면에 형성시키고, 이러한 액막에 새로운 처리액을 연속적으로 또는 간헐적으로 공급하여 액막을 이동시킴으로써, 피처리체 표면과 오존 함유 처리액을 접촉시킴을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 오존을 포함하는 분위기 하에서, 유기 용제의 액막을 오염 물질이 부착된 피처리체의 표면에 형성시키고, 이러한 액막에 새로운 용제를 연속적으로 또는 간헐적으로 공급하여 액의 액을 이동시킴으로써, 피처리체 표면과 오존 함유 처리액을 접촉시킴을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 4.

제2항 또는 제3항에 있어서, 처리액 또는 유기 용제의 공급이 분무에 의해 수행됨을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 오염 물질 제거 처리 후의 오존 함유 유기 용제액을 오존을 유기 용제에 용해시키기 위한 유기 용제의 용기 속으로 복귀시켜, 별도의 피처리체를 처리하기 위한 처리액으로서 순환 사용함을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 6.

제3항에 있어서, 유기 용제액의 공급이 가열된 당해 액으로부터 발생하는 증기를 냉각시켜 피처리체 표면 위에서 응축시킴으로써 수행됨을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항에 있어서, 유기 용제가 화학식 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{COOH})$ 의 지방산(여기서, n 은 1, 2 또는 3의 정수이다)임을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 지방산으로 이루어진 유기 용제에 5용량% 이하의 무기산을 포함하는 물이 첨가되어 있음을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 9.

제7항에 있어서, 지방산으로 이루어진 유기 용제가 15 내지 30용량%의 물을 함유함을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 10.

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 유기 용제가 디클로로메탄임을 특징으로 하는, 표면 부착 오염 물질의 제거방법.

청구항 11.

오존을 포함하는 기체를 버블링시켜 오존을 기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제에 용해시켜 처리액을 제조하는 용기, 처리액을 저부(底部)의 임의의 처리 챔버 속으로 수송하는 배관, 챔버 내에서 오염 물질이 부착된 피처리체의 처리면 전체면에 처리액의 액막을 형성시키고 당해 막의 액을 이동시키는 기구 및 처리를 완료하여 챔버 바닥에 도달한 액을 용기로 복귀시키는 배관을 가짐을 특징으로 하는, 피처리체 표면의 부착 오염 물질의 제거장치.

청구항 12.

오존을 포함하는 기체의 도입구와 배출구를 갖는 챔버와, 당해 챔버 속에서 유지되는 피처리체의 처리면의 전체면에 기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제의 액막을 형성시키고 당해 막의 액을 이동시키는 기구로 구성됨을 특징으로 하는, 피처리체 표면의 부착 오염 물질의 제거장치.

청구항 13.

제11항 또는 제12항에 있어서, 액막을 형성하는 기구가 챔버 속에서 유지되는 피처리체의 윗쪽 또는 옆쪽에 설치되어 연속적으로 또는 간헐적으로 가동하는 분무기임을 특징으로 하는, 피처리체 표면의 부착 오염 물질의 제거장치.

청구항 14.

제12항에 있어서, 유기 용제의 액막을 피처리체의 표면에 형성시켜 막상(膜狀) 액을 이동시키는 기구가, 챔버 속에서 유지되는 피처리체의 아랫쪽에 설치된 유기 용제 저장소(고이는 곳), 이러한 액의 가열기 및 피처리체의 옆쪽에 설치된 냉각기로 이루어진 증기 서정 기구임을 특징으로 하는, 피처리체 표면의 부착 오염 물질의 제거장치.

청구항 15.

기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제에 오존을 용해시킨 처리액의 액막을 피처리체의 표면에 형성시켜 막상 액을 이동시키는 기구가, 챔버 속에서 판상(板狀) 피처리체를 거의 수평으로 유지하여 회전시키는 기구와 용매를 판면(板面)으로 방출하는 기구로 이루어짐을 특징으로 하는, 판상 피처리체의 표면 부착 오염 물질의 제거장치.

청구항 16.

오존이 100ppm 이상 용해되어 있는 화학식 $C_nH_{2n+1}(COOH)$ 의 지방산(여기서, n 은 1, 2 또는 3의 정수이다)으로 이루어진 처리액의 일정량을 공급하는 기구, 공급액 수송관의 선단 노즐과 폐액의 배출관 및 배기용 가스의 도입관 및 이의 배출관과 피처리체 출입용의 개폐 가능한 호구(戶口)를 구비한 챔버, 챔버 속에서 피처리체 판을 회전시켜 노즐로부터 공급되는 액이 원심력으로 액막을 형성하도록 하는 기구 및 피처리체의 반송기구를 구비함을 특징으로 하는, 판상 피처리체 표면의 부착 오염 물질의 제거장치.

청구항 17.

오존이 150ppm 이상, 필요에 따라, 200ppm 이상 용해되어 있고 15 내지 30용량%의 물을 포함하는 화학식 $C_nH_{2n+1}(COOH)$ 의 지방산(여기서, n 은 1, 2 또는 3의 정수이다)의 일정량을 공급하는 기구, 공급액 수송관의 선단 노즐과 폐액의 배출관 및 배기용 가스의 도입관 및 이의 배출관과 피처리체 출입용의 개폐 가능한 호구를 구비한 챔버, 챔버 속에서 피처리체 판을 회전시켜 노즐로부터 공급되는 액이 원심력으로 액막을 형성하도록 하는 기구 및 피처리체의 반송기구를 구성됨을 특징으로 하는, 판상 피처리체 표면의 부착 오염 물질의 제거장치.

청구항 18.

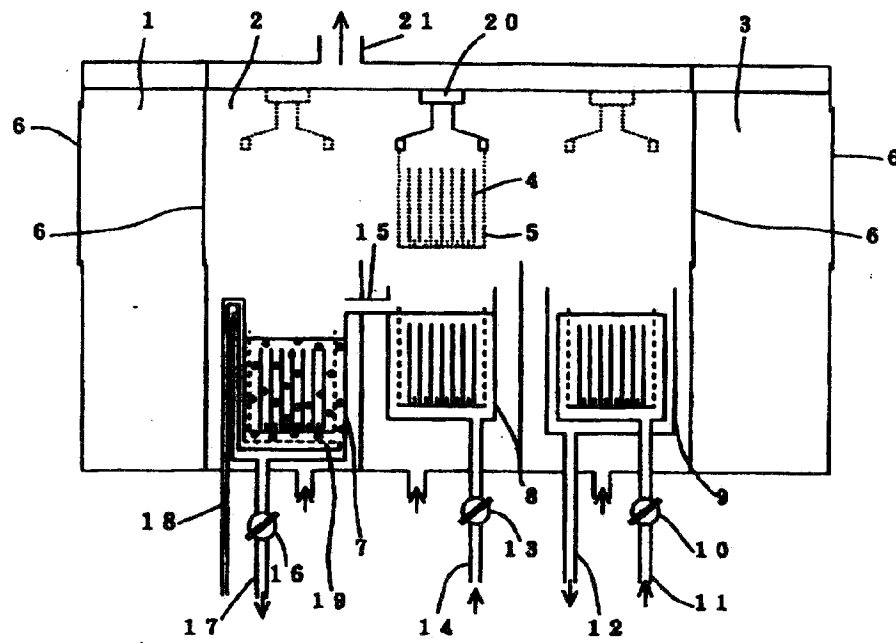
제15항에 있어서, 챔버 속에서 합성 석영 유리판을 통하여 판상 피처리체 표면에 자외선을 조사하는 기구를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 판상 피처리체 표면의 부착 오염 물질의 제거장치.

청구항 19.

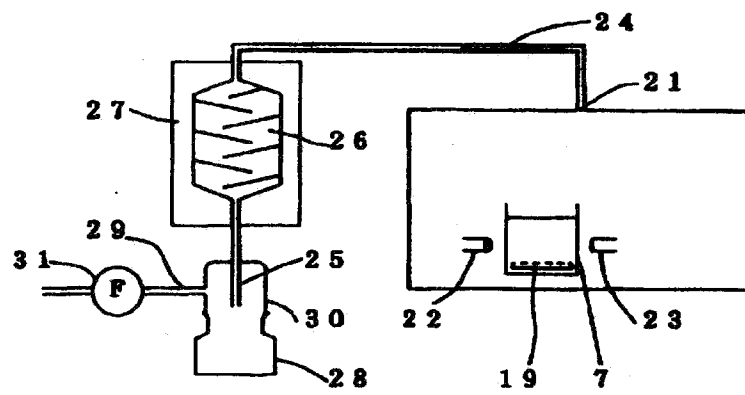
기체 중의 오존과의 분배계수가 0.6 이상인 유기 용제에 오존을 용해시켜 이루어짐을 특징으로 하는, 오염 물질 제거용 세정제.

도면

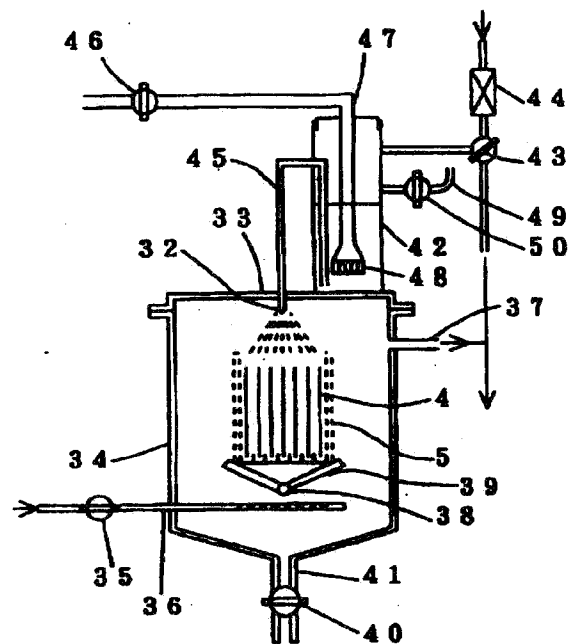
도면 1



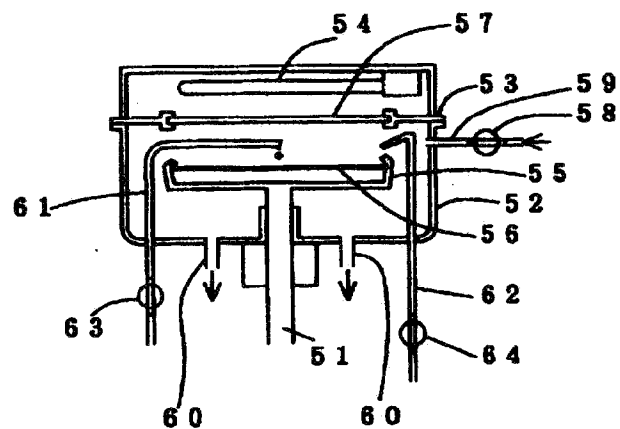
도면 2



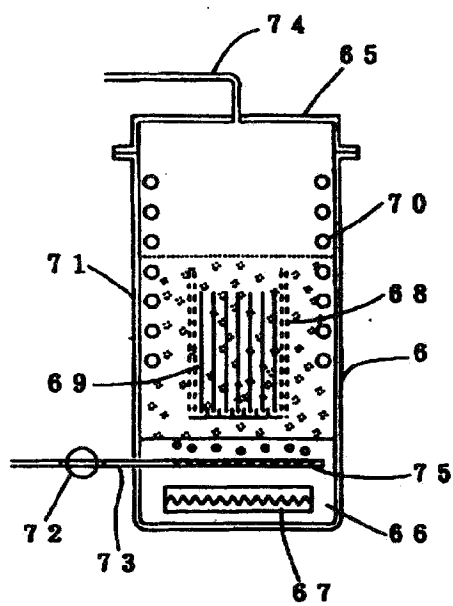
도면 3



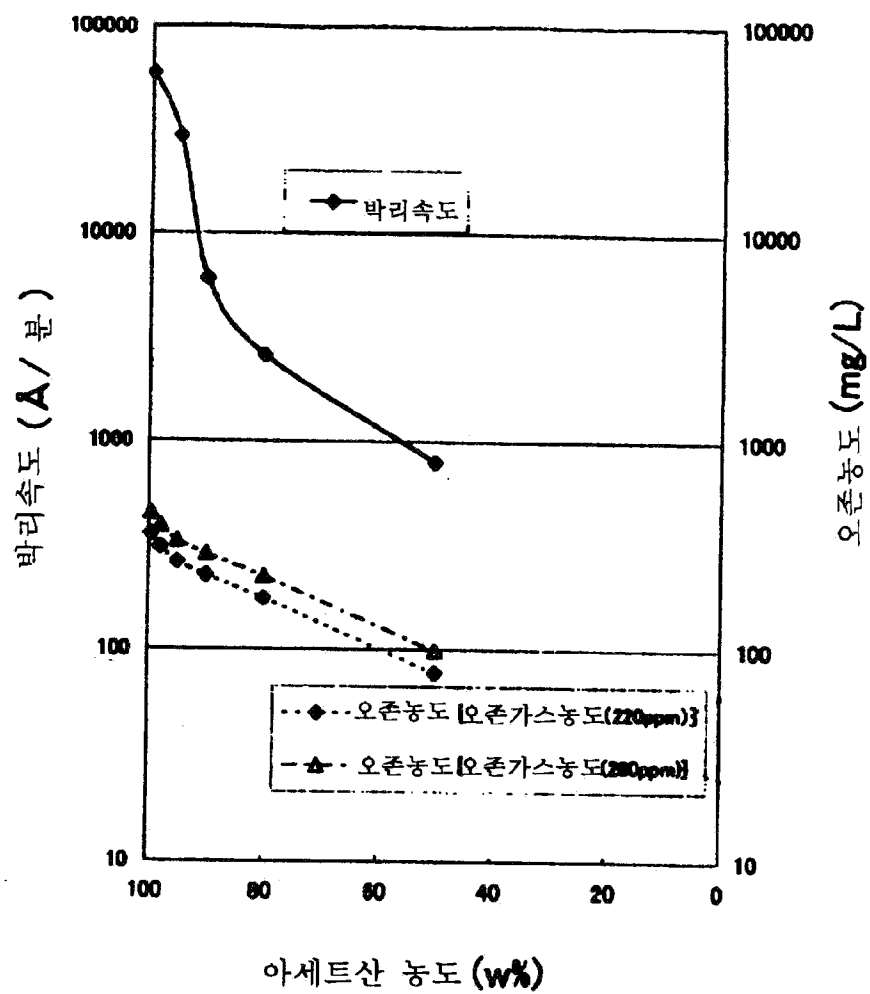
도면 4



도면 5



도면 6



도면 7

